



Caractérisation de la qualité aromatique des riz de Camargue

Principaux facteurs de variabilité et leviers d'action pour améliorer l'expression de l'arôme

A. AUDEBERT

Effets des conditions de transformation et de stockage sur la conservation de l'arôme

R. BOULANGER



3 axes de recherche (2005-2010)



~ Biosynthèse de l'arôme

~ Caractérisation de l'arôme entre différentes variétés

~ Effet des paramètres agro-environnementaux

~ Conservation de l'arôme

~ Influence du stockage

~ Relation structure/2AP

~ Discrimination des variétés de Riz/Qualité aromatique



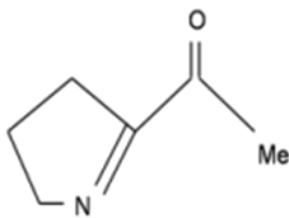


Généralités

Qu'est-ce qu'un riz parfumé ?

➡ variété de riz naturellement pourvue d'un génotype aromatique.

- Les composantes de l'arôme :



2-acétyl-1-pyrroline (2AP) « pop-corn » → riz parfumé



différenciation riz parfumé / riz non parfumé

Origine de la 2-acétyl-1-pyrroline :

Lieu de formation : parties aériennes

Période de formation : croissance du riz

Précurseur : Proline (acide aminé)

Mais, besoin d'autres composés d'arôme discriminer plusieurs variétés parfumées.

Ces composés d'arôme proviennent de 2 voies chimiques

* *Réaction de Maillard : benzaldéhyde, phénylacétaldéhyde*

* *Oxydation des lipides : hexanal, décadiène, pentylfurane*

- Les conditions culturales :

Stress osmotique dû à la salinité

variations d'arôme ➡

A close-up photograph of golden rice grains, likely a variety of rice, showing the individual grains and their husks. The grains are a warm, golden-brown color, and the background is a soft, out-of-focus green, suggesting the rice is still on the plant. The lighting is bright, highlighting the texture of the grains.

Arôme et biosynthèse



Objectifs

- ~ Qualification de la diversité des arômes du riz de Camargue
- ~ Etude sur les mécanismes responsables de la production de 2AP, effet des conditions culturales





Qualification de la diversité des riz



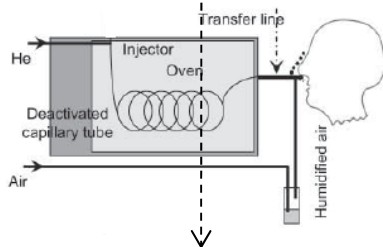
Identification et caractérisation des composés d'arôme
« Sniffing » / Technique de fréquence de citations des odeurs (jury d'experts)

4 extraits organiques de riz cuit

- Aychade
 - Fidji
 - Thaï
 - Ruille
- } riz aromatique de Camargue
 → riz aromatique du commerce
 → riz non aromatique de Camargue

Chromatographie en phase gazeuse / Olfactométrie

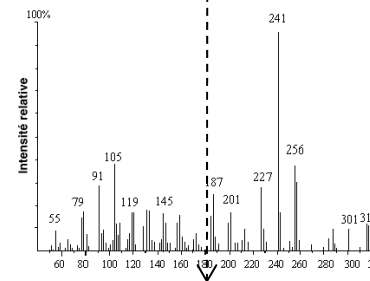
(GC - O)



- Évaluation des odeurs
- Identification des zones odorantes

Chromatographie en phase gazeuse / Spectrométrie de masse

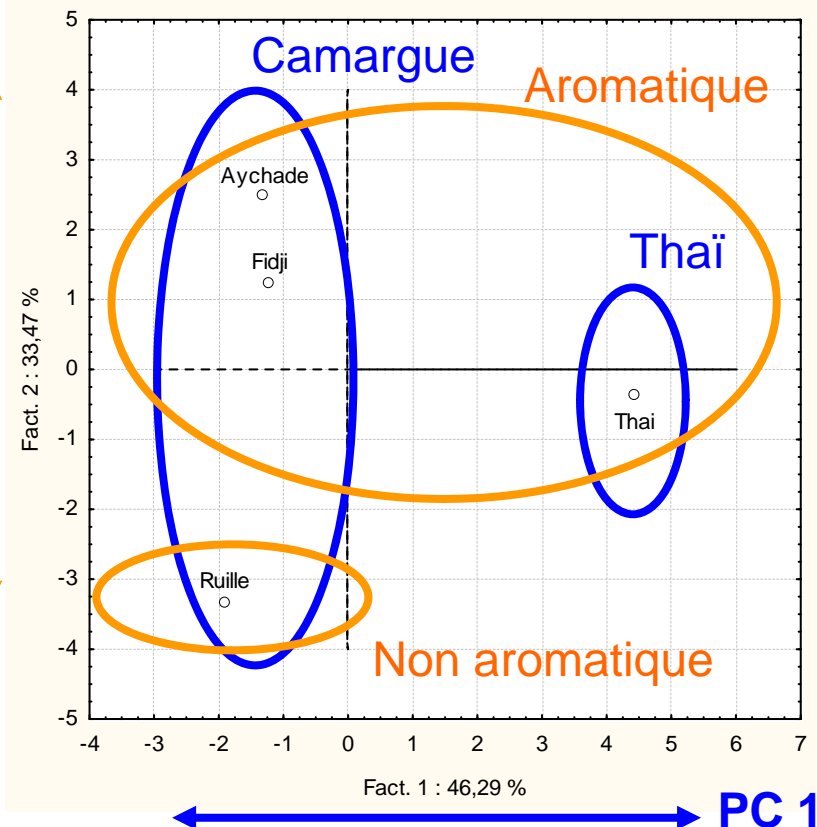
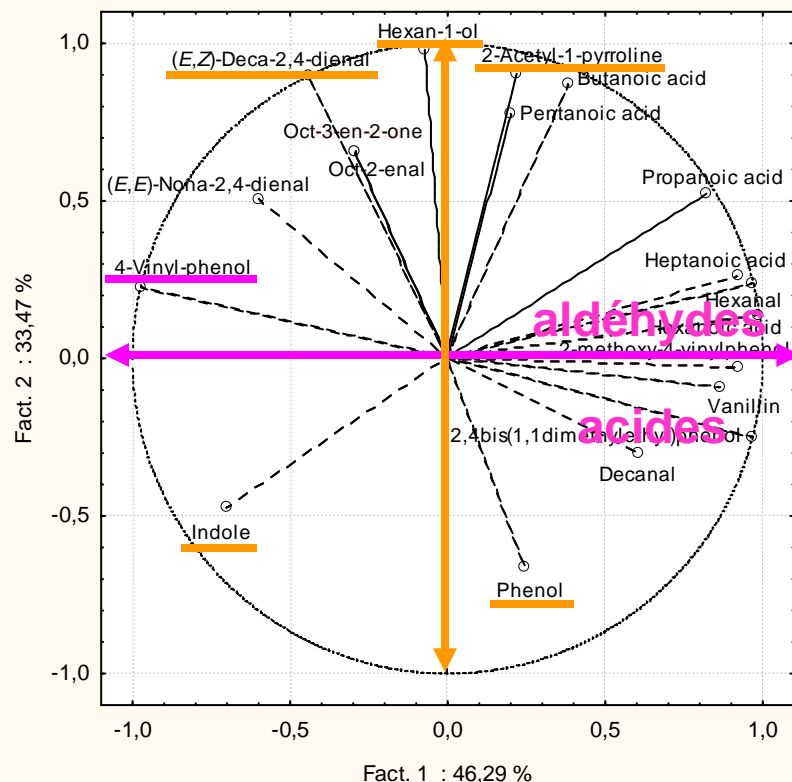
(GC - MS)



Identification et quantification des molécules correspondantes



Qualification de la diversité des riz



Thaï → (+) hexanal / ac. hexanoïque → produits de la dégradation des lipides
 2-methoxy-4-vinylphenol / vanilline → décarboxylation ac. férulique

Aychade et Fidji → (+) 2AP / (E,Z)-déca-2,4-dienal

4-vinyl-phenol → ac *p*-coumarique

Ruille → (+) indole / phénol ; (-) 2AP



Caractérisation des différences aromatiques entre variétés



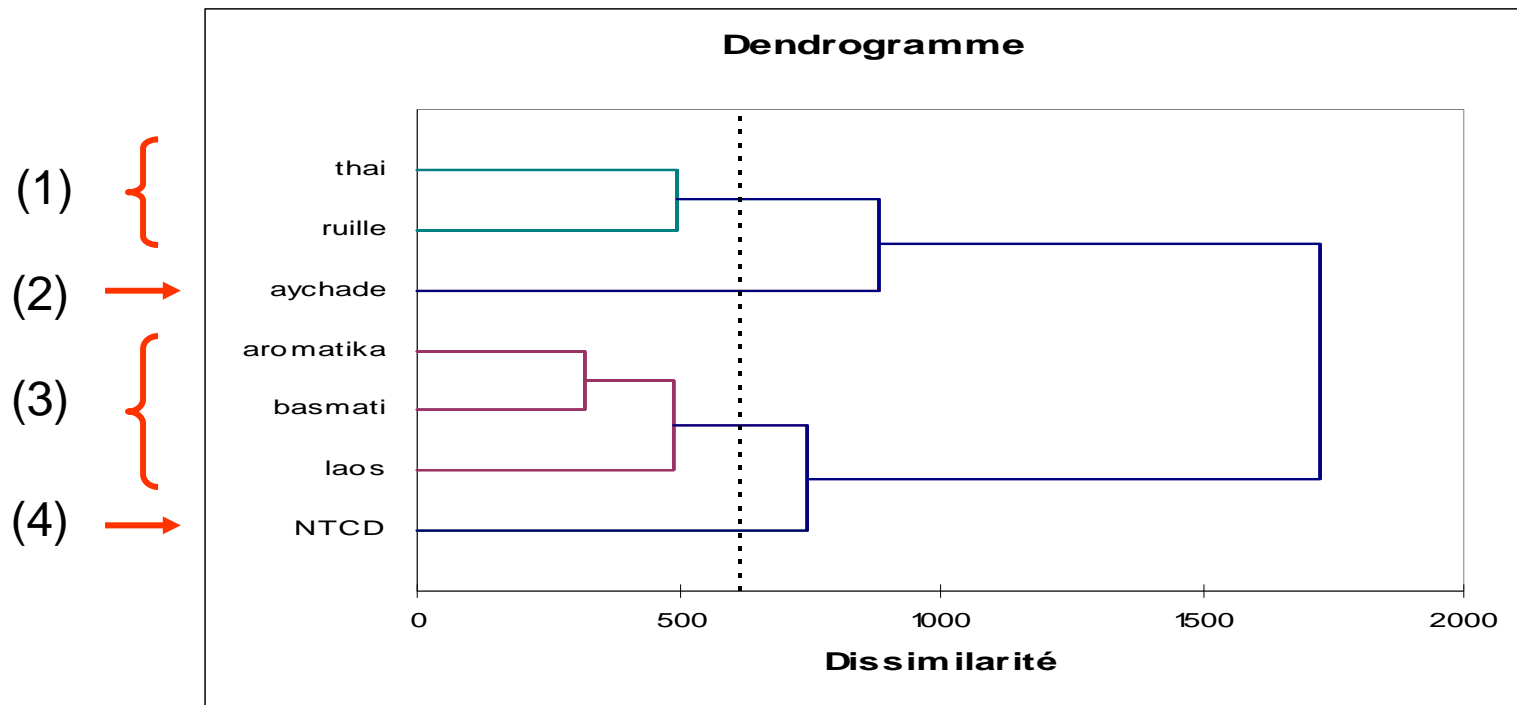
- ~ 7 variétés caractérisées par GC-O
 - ~ Ruille, Aychade, Basmati, Thai, Aromatika, Laos, NTCD
 - ~ En collaboration avec INRA-Theix
 - ~ GCO multipostes simultanées

- Composés communs pour l'arôme caractéristique du riz (quantitative/qualitative)
- Aychade variété aromatique équivalente aux standards mondiaux avec une légère spécificité



Caractérisation des différences aromatiques entre variétés

- ~ 7 variétés caractérisées par GC-O
 - ~ Ruille, Aychade, Basmati, Thai, Aromatika, Laos, NTCD
 - ~ 40 Composés odorants perçus, 18 composés supérieur à leur seuil de détection





Caractérisation des différences aromatiques entre variétés



- ~ Arôme caractéristique du riz
 - ~ 11 Composés (2AP, 3 soufrés, 3 aldéhydes, 2 cétones, 1 alcool, 1 acide)
- ~ Arôme caractéristique des classes
 - ~ Classe 1 : 2,4-nonadiène
 - ~ Classe 2 : éthyl 2-méthylbutanoate (odeur fruité, fraise)
 - ~ Classe 1 et 2 : diméthyldisulfide (+), heptanal (+)
 - ~ Classe 3, 4 : 4-vinyl-phénol (+), diméthyldisulfide (-), heptanal (-)
- ~ Aychade variété aromatique équivalente aux standards mondiaux avec une légère spécificité



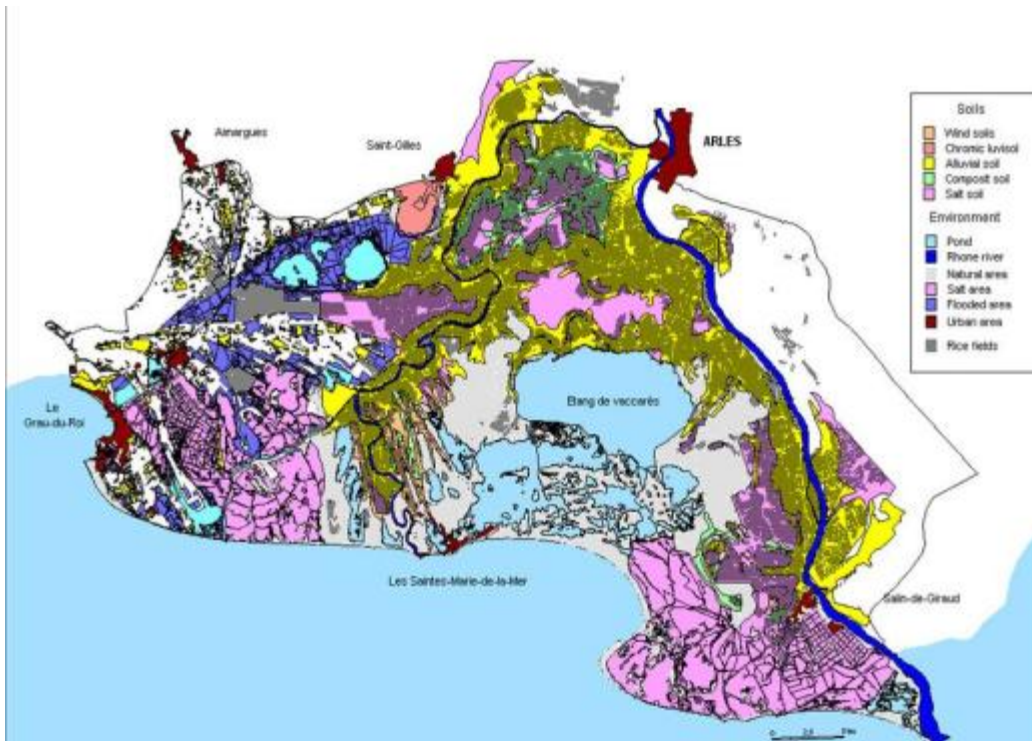
Optimisation de l'expression de l'arôme au travers des facteurs environnementaux et cultureaux Années 2006 et 2007

Alain Audebert
Frederic Gay
Sandrine Roques



Problématique

- Forte variabilité spatiale et temporelle des conditions de cultures en Camargue (température, salinité du sol...)
 - Zonage agro-environnemental



- Diversification de la filière rizicole par la qualité
- Variabilité de la qualité aromatique du riz en fonction des conditions de cultures
- Peu de travaux sur les déterminants agro-environnementaux de la qualité aromatique du riz

Objectifs



- Identifier des zones géographiques (terroirs) favorables à l'expression de l'arôme.
- Définir les pratiques culturales adaptées à la production de l'arôme
- Identifier les facteurs agro-environnementaux ayant un impact sur l'expression de l'arôme du grain et quantifier leur effet
- Déterminer les paramètres clés de l'élaboration de la qualité aromatique du grain à l'échelle de la plante et du peuplement.





Travaux réalisés



➤ Impact de la salinité sur la qualité aromatique

✓ 2006

- Essai en serre
- Essai au champ

✓ 2007

- Essai au champ
- Essai en serre et en système hydroponique



➤ Variabilité de la qualité aromatique

✓ 2006 : 3 variétés aromatiques dans les essais vitrine

➤ Hypothèses de travail

- Indicateur de la qualité aromatique du grain = teneur en 2-acetyl-1-pyrroline (2AP)
- Effet positif des stress osmotiques (eau, salinité) sur la teneur en 2AP



Impact de la salinité

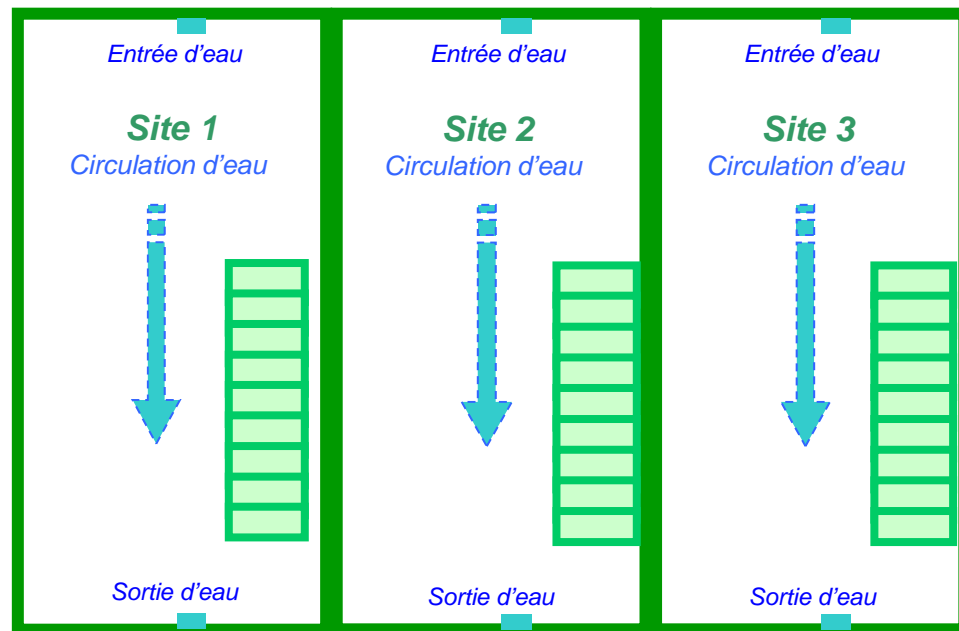
Essais champ 2006-2007



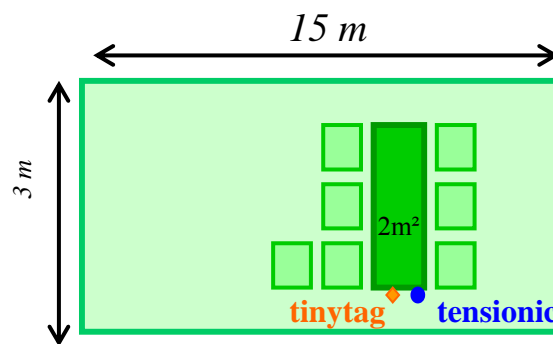
Mas d'Agon



Terre haute **Gradient de salinité** Marais



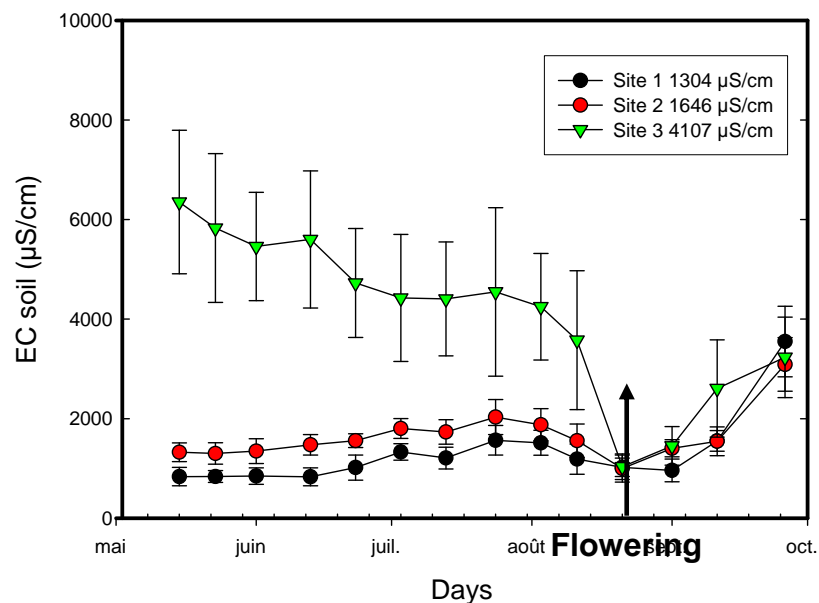
Dispositif expérimental
3 variétés
3 niveaux de sel
3 répétitions





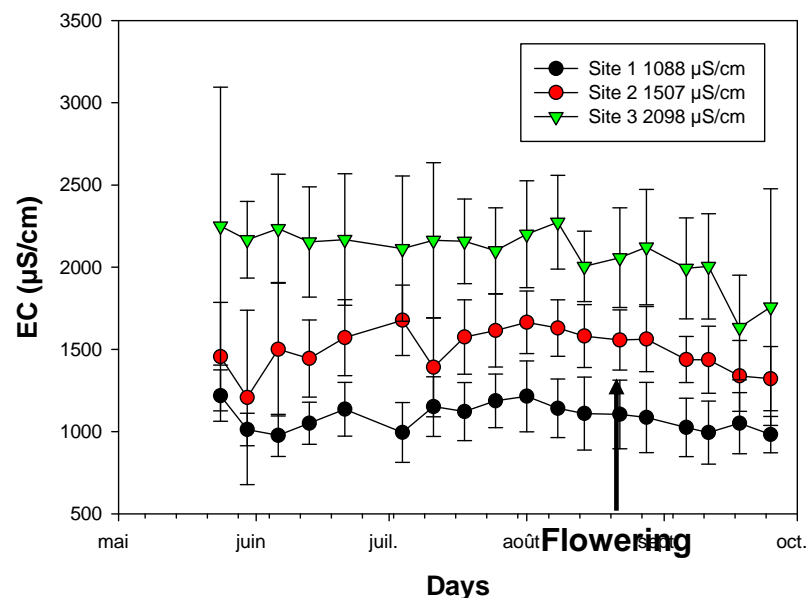
Evolution de la salinité

2006



Stress important avant floraison,
intensité décroissante

2007

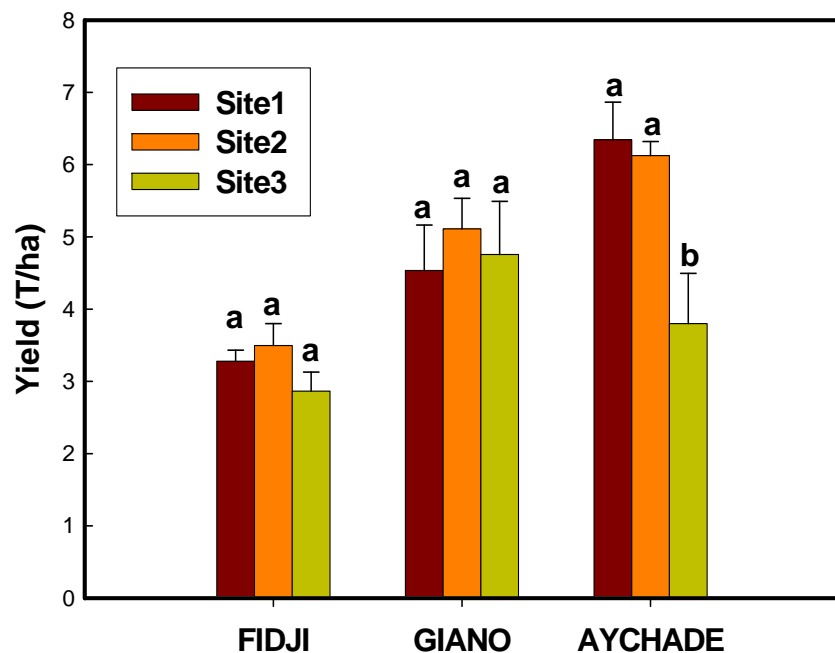


Stress sur tout le cycle,
intensité constante

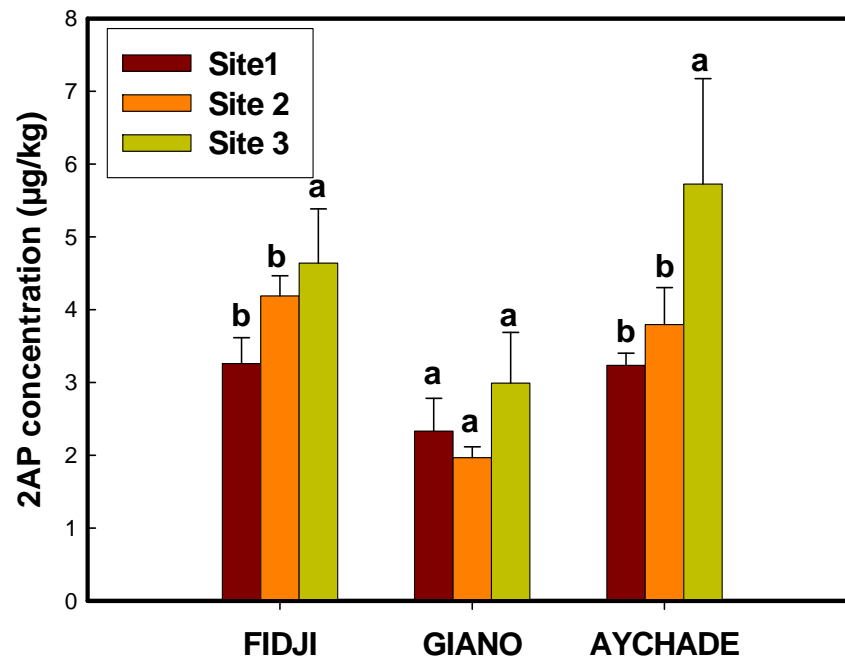


Rendement et qualité aromatique du riz

RDT



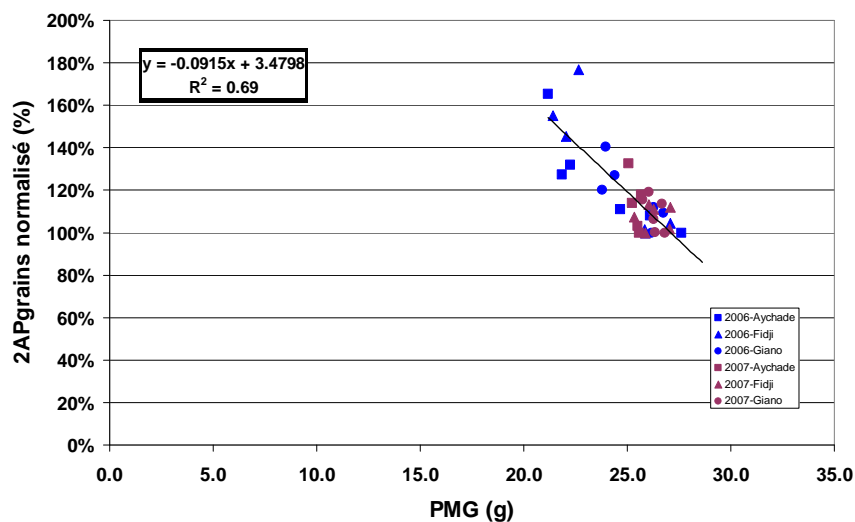
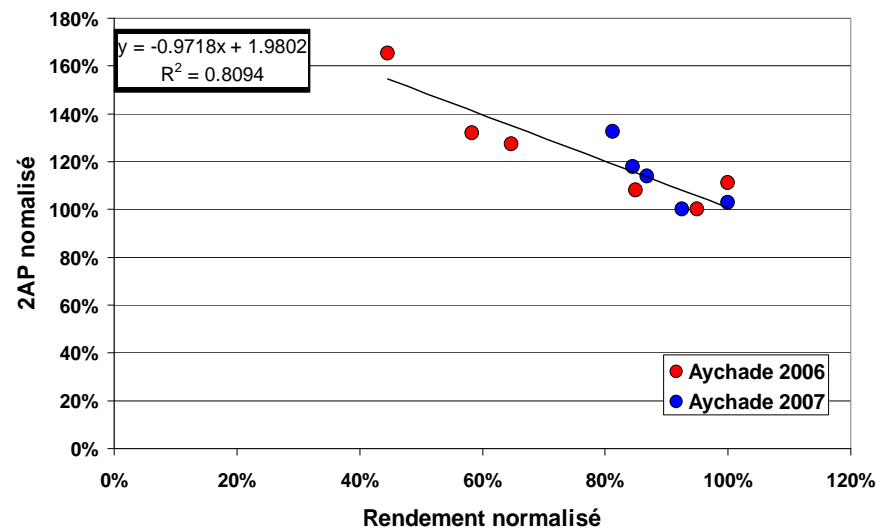
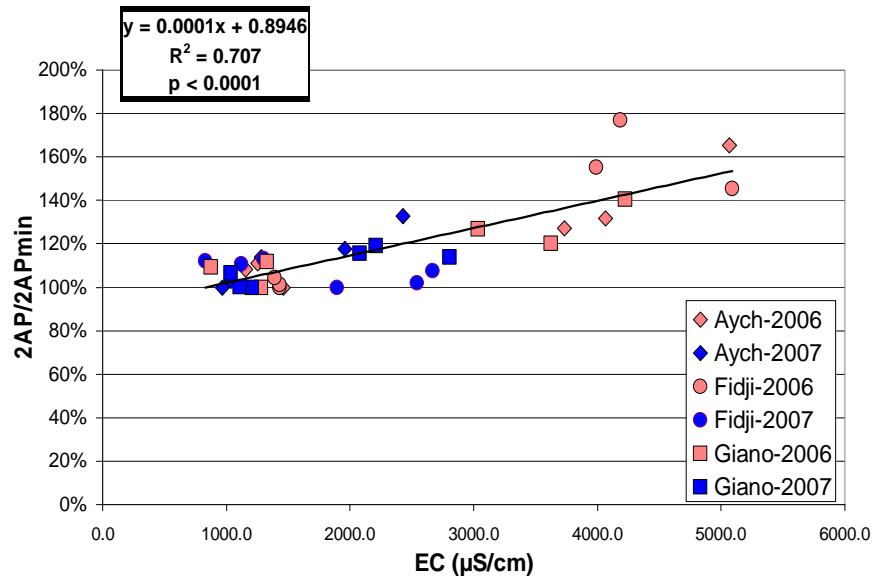
Concentration 2AP



- ⇒ Effet Positif de la salinité sur [2AP] dans les grains
- ⇒ Interactions GxE fortes
 - ⇒ Effet site, année et variété



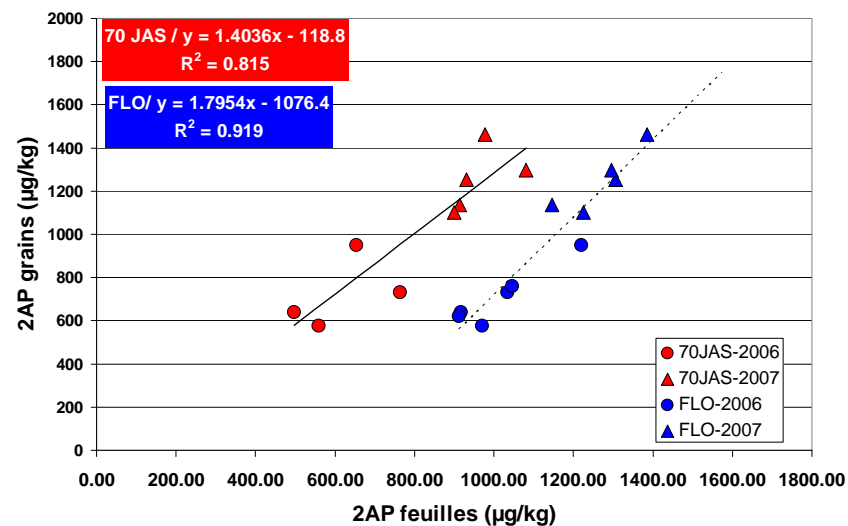
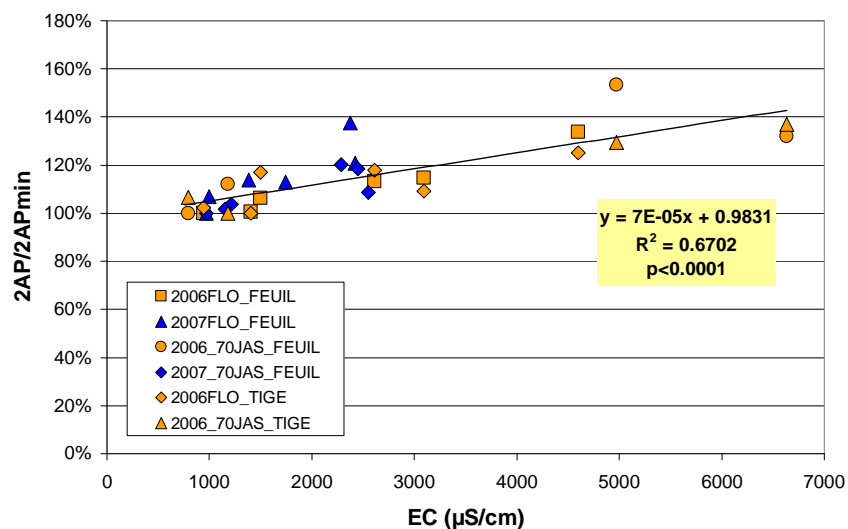
Corrélations avec 2AP grain



Positive avec la salinité
Négative avec les composantes du RDT



Corrélations avec 2AP organes verts



Positive avec la salinité
Positive avec [2AP] grain



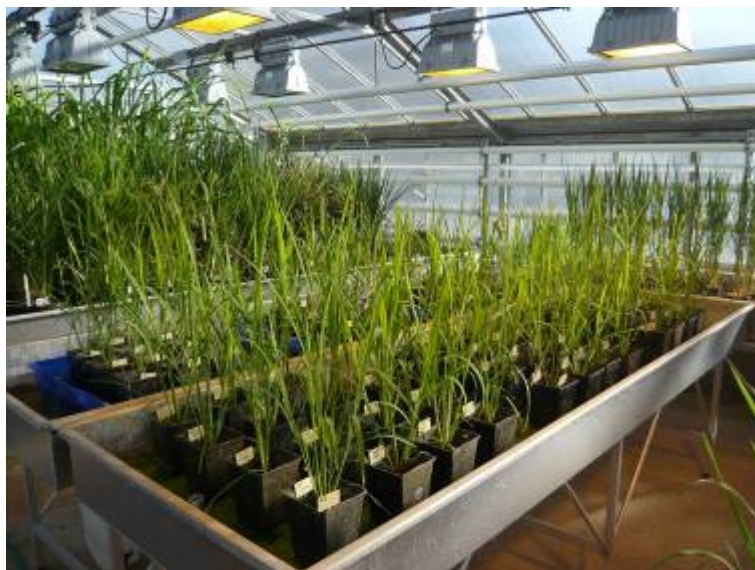
Impact de la salinité

Essais serre 2006



HYDROPONIE :

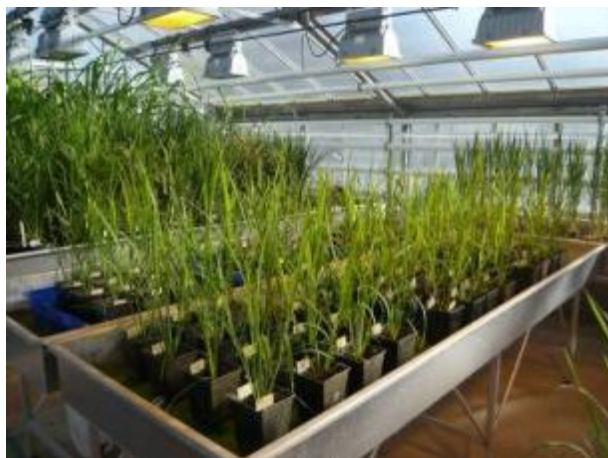
Confirmation de l'effet de la salinité sur la synthèse de 2AP dans les feuilles



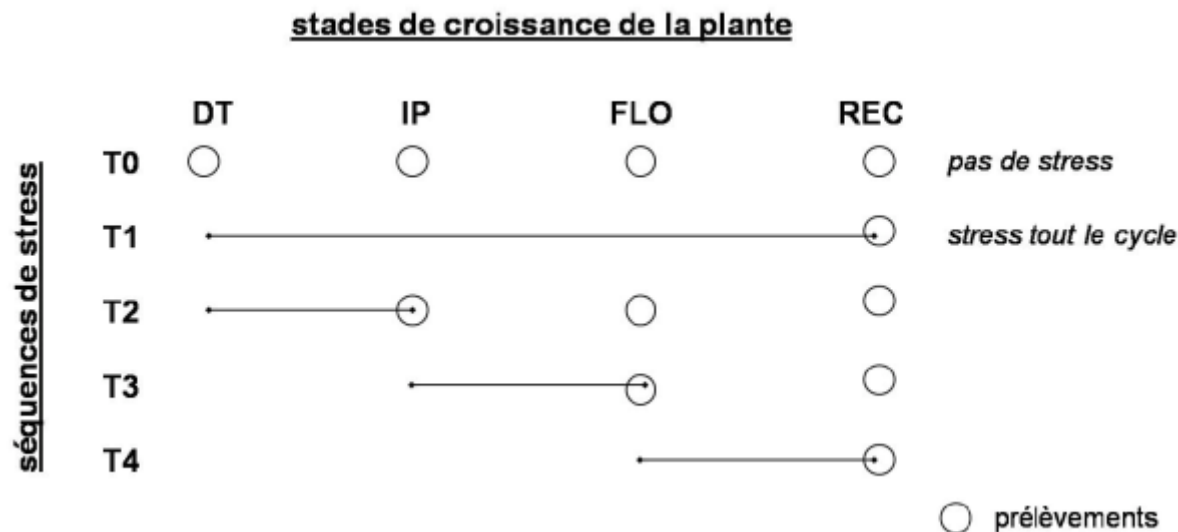
SERRE : Analyse du stade d'application du stress salin sur la qualité aromatique du grain



Essai Serre



- Objectifs
 - Effet du stress salin sur la teneur en 2AP
 - Effet de la période de stress
- Dispositif expérimental (pot)
 - 1 variété (Aychade)
 - 2 niveaux de salinité (2000 et 4000 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)
 - 5 période de stress





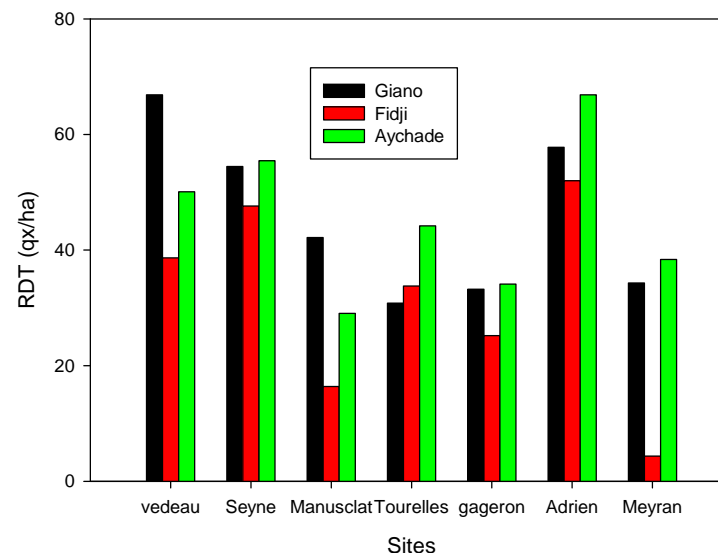
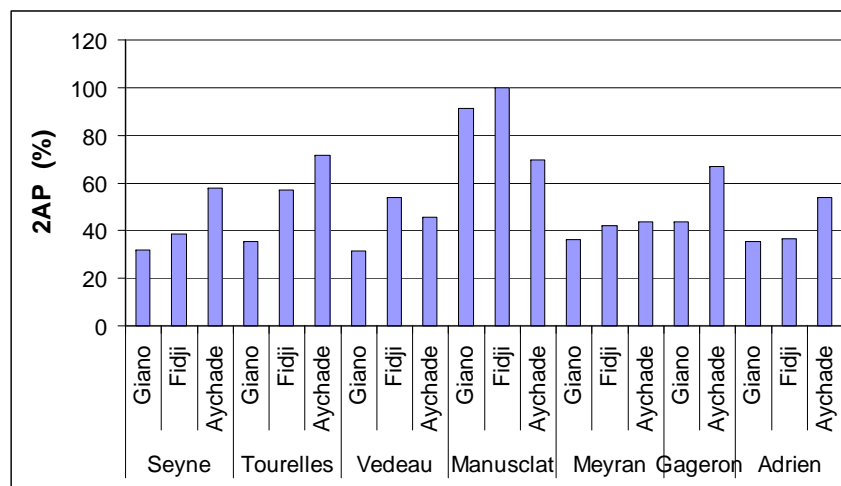
Résultats

- Rendement
 - Effet négatif de la salinité sur le rendement
 - Cet effet varie selon le stade de développement
 - Confirmé par l'analyse des composantes du rendement
 - Le stade IP-Flo est le plus sensible
- Teneur en 2AP
 - Effet positif sur la teneur en 2AP (feuilles et grains)
 - Pas d'effet direct 2AP feuille - 2 AP grain
 - Ces séquences de stress permettent de montrer qu'il y a
 - Synthèse de 2AP dans les feuilles
 - Translocation du 2AP des feuilles vers les grains
 - Synthèse du 2AP dans les grains



Variabilité spatiale

| | Avant semis | Floraison | Récolte | Moyenne |
|-----------|-------------|-----------|---------|---------|
| Adrien | 2675 | 1883 | 1725 | 2094 |
| Tourelles | 3342 | 3533 | 2508 | 3128 |
| Manusclat | 5942 | 2517 | 2633 | 3697 |
| Seyne | 7167 | 4458 | 4167 | 5264 |
| Meyran | 2933 | 2083 | 2717 | 2578 |
| Gageron | 2183 | 2000 | 1917 | 2033 |
| Vedeau | 5458 | 3758 | 4267 | 4494 |

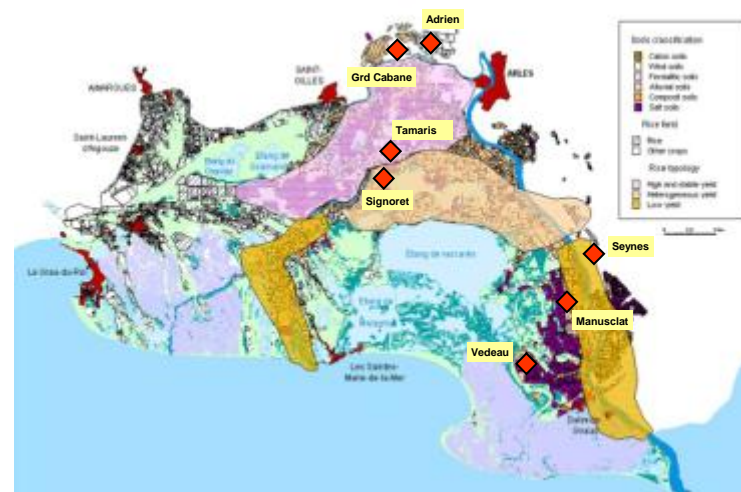


Grande hétérogénéité des conditions de culture du riz
Variabilité de la teneur en 2AP : essais vitrine 2006



Conclusion générale

- La salinité est le principal facteur de variabilité du RDT
- La salinité a un effet positif sur la qualité aromatique du grain
- Besoin de trouver 1 équilibre entre RDT et qualité aromatique
 - Minimum d'interactions du stress avec les composantes du rendement est la période post-floraison
- Variation du 2AP dans les grains
 - Température phase maturation
 - Humidité sol phase maturation
- Recommandations
 - Variétés
 - Aychade et Fidji
 - Zone de culture
 - Sud Camargue le long du Rhône
 - Pratiques
 - Semis tardif et récolte précoce
 - Utilisation des premières années après culture sèche



A close-up photograph of several golden-brown rice grains hanging from green stalks. The grains are in sharp focus, showing their elongated shape and fine texture. The background is a soft, out-of-focus green, suggesting a rice field. An orange rectangular border frames the central text.

Arôme et stockage



Objectifs

- ~ Influence des conditions de stockage sur la qualité aromatique du riz
- ~ Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP du riz



Influence du Stockage

~ Plan d'échantillonnage (Aychade, Fidji et Giano)

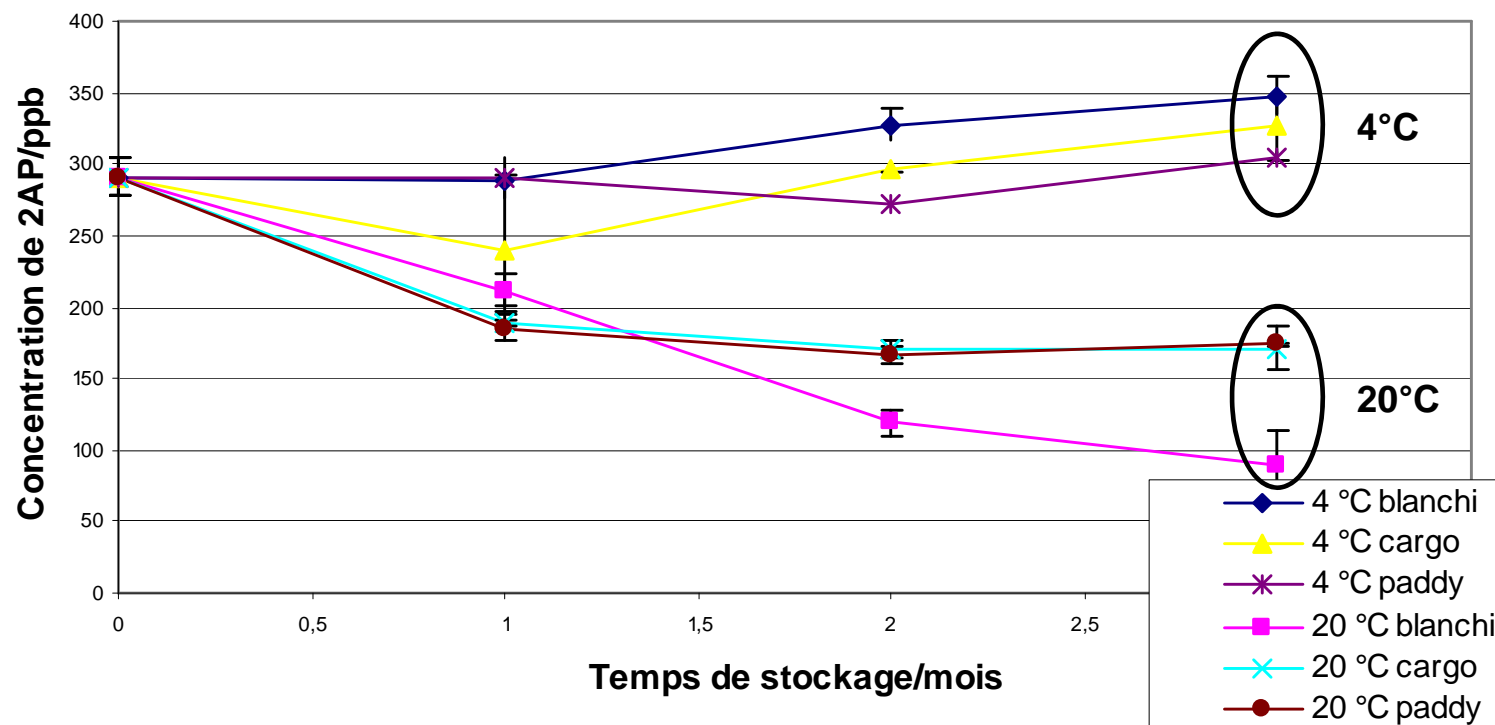
| Variété | Température de stockage | Traitement | Appellation |
|----------------|-------------------------|-------------|-------------|
| <i>Aychade</i> | 4 | Aucune | Paddy |
| | | Décorticage | Cargo |
| | | Blanchiment | Blanchi |
| | 20 | Aucune | Paddy |
| | | Décorticage | Cargo |
| | | Blanchiment | Blanchi |

- ~ Analysés par SPME (Solid-phase microextraction)
- ~ Détermination de l'acidité grasse



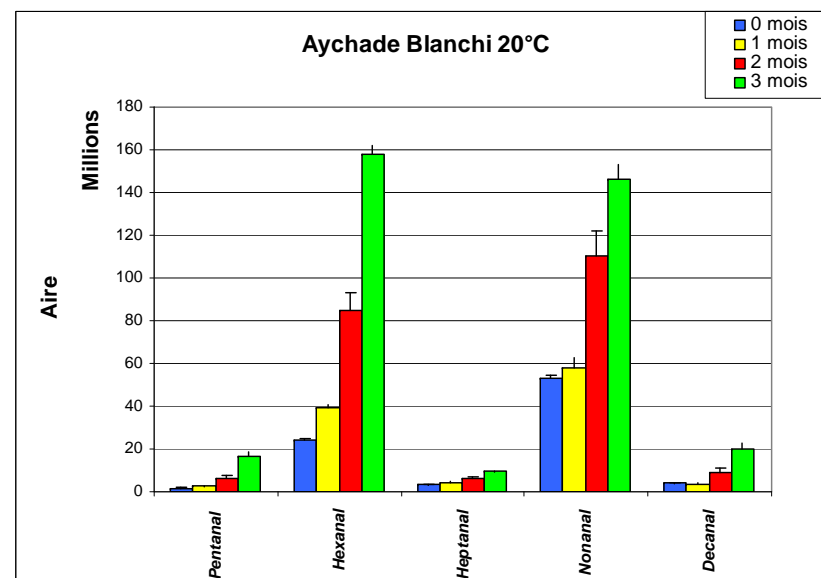
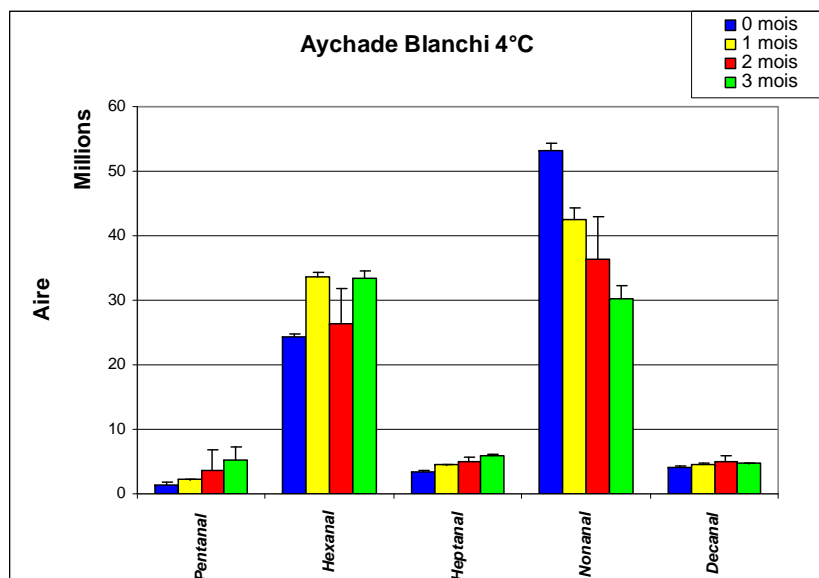
Influence du Stockage

Evolution du 2AP





Influence du Stockage



~ Stockage à 4°C

~ Produits d'oxydation
relativement stables

~ Données confirmées par le dosage de l'acidité grasse

~ Stockage à 20°C

~ Augmentation en produits
d'oxydation
~ Blanchi plus forte
augmentation que Cargo et
Paddy



Influence du Stockage

Conclusion



- ~ Pas de Perte de 2AP à basse température
- ~ Oxydation des acides gras par lipoxygenase et autoxydation à température ambiante
- ~ Lipolyse des lipides par lipase après usinage



Influence des conditions de stockage (emballages commerciaux)



if : Connaitre
suivant



→ SPME-GC-MS
analysis
n 2AP

• de la température de stockage

• de

• du

Variété:
Aychade et Fidji

| Tp (°C) | Condition de stockage | | | | |
|------------|-----------------------|------------------------|-----------|------------|---------|
| | Carton | Emballage en aluminium | | | À l'air |
| | | Air | Sous vide | Sous azote | |
| 4°C | 50g*6 | 50g*6 | 50g*6 | 50g*6 | 200 g |
| 20°C | 50g*6 | 50g*6 | 50g*6 | 50g*6 | 200 g |



Influence des conditions de stockage (emballages commerciaux),



conclusion

- à 20 °C, Perte en 2AP indépendante de l'emballage
- à 4°C, les emballages aluminium conservent mieux la 2AP dans le riz
- Pas de différence entre les variétés
- Pas de relation direct entre la perte 2AP et la teneur en O₂ du milieu



Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP



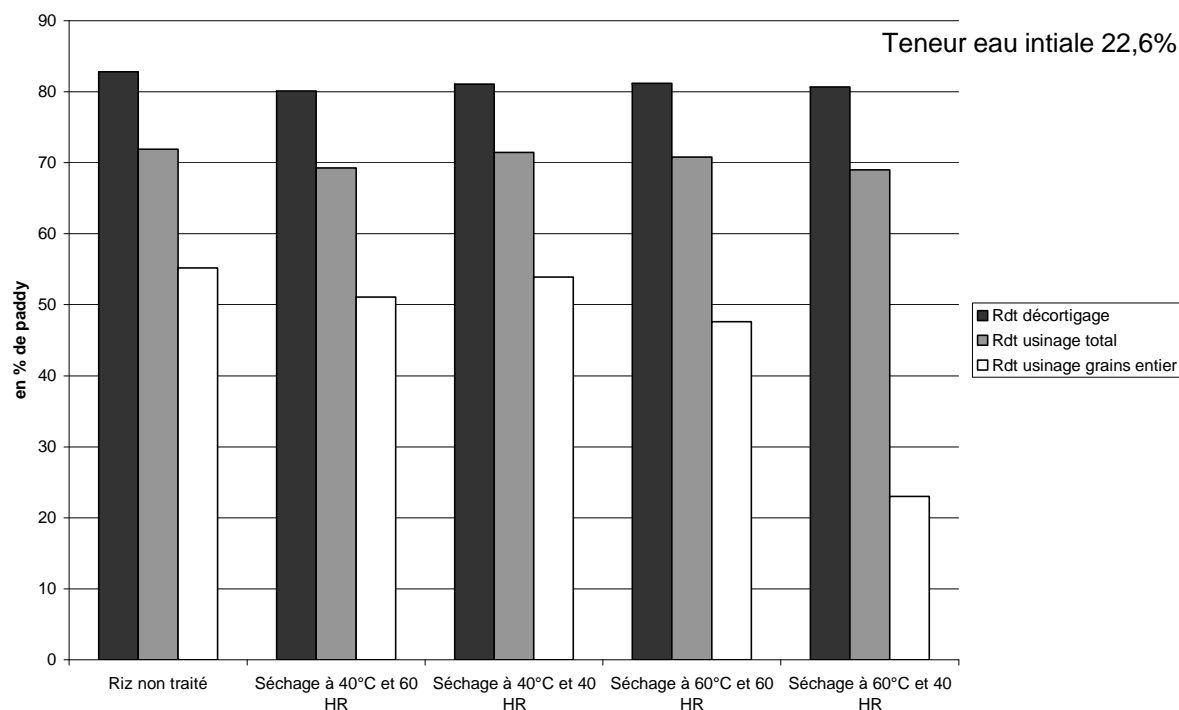
- Objectif : Connaître la perte de qualité aromatique induit par le séchage post-récolte
 - Séchage d'un riz à différentes teneur en eau initiale
 - 4 types de conditions de séchages
 - T : 40°C et HR : 60 %
 - T : 40°C et HR : 40 %
 - T : 60°C et HR : 60 %
 - T : 60°C et HR : 40 %



Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP



1-sur le rendement usinage



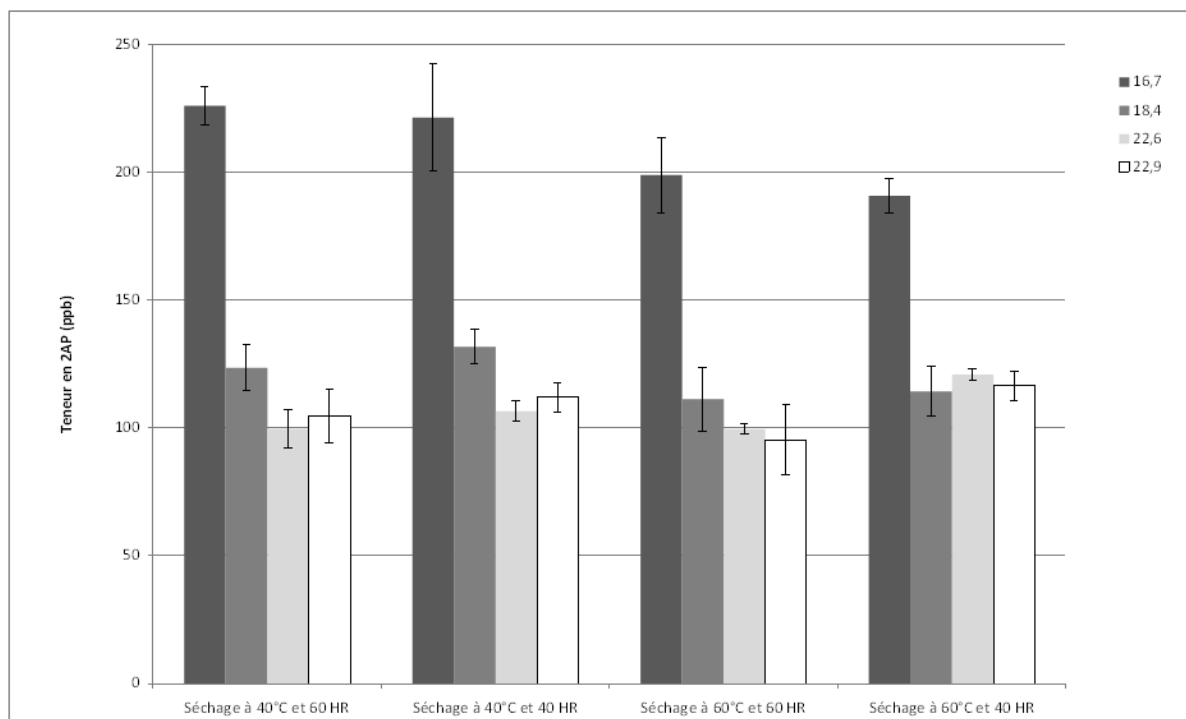
- Pas d'effet des conditions de séchage sur le rendement
 - ✓ décortiquage ($\approx 80\%$)
 - ✓ usinage blanchi total ($\approx 70\%$)
- Pour des riz très humides (teneur en eau $>18\%$) et un séchage intense (60°C et 40 HR), le rendement riz grains entier est très faible



Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP



2-sur la teneur en 2AP dans le riz



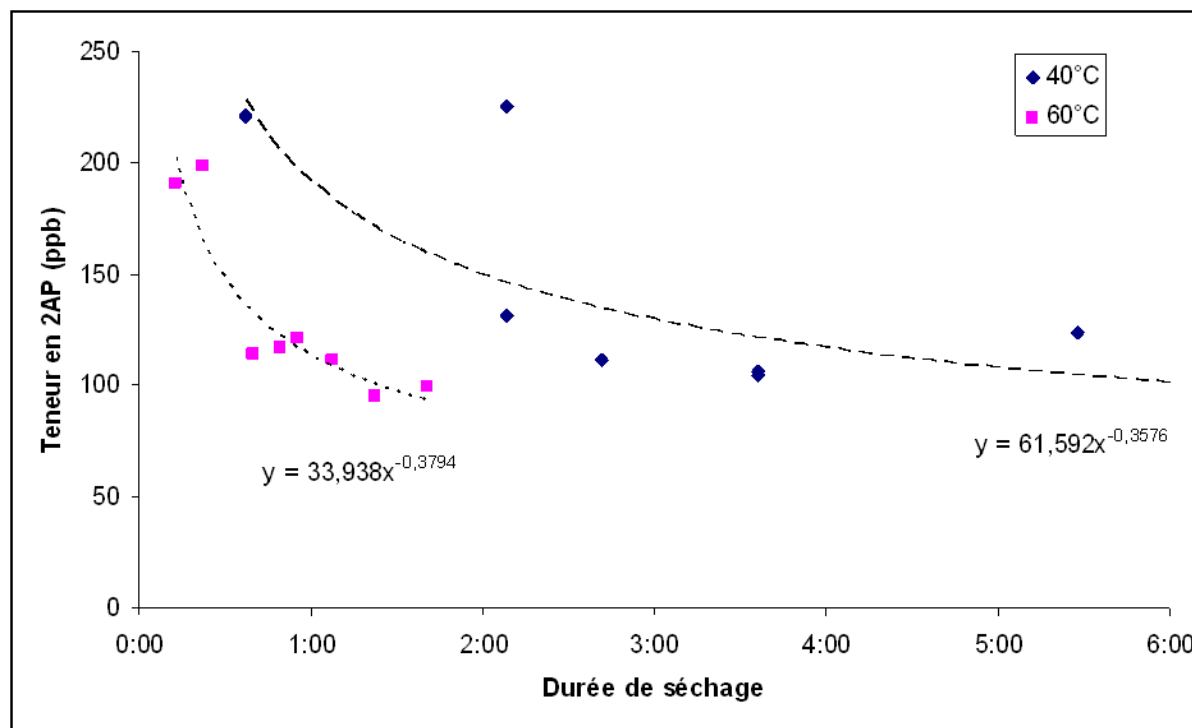
- Pas de différence significative entre les conditions de séchage et la perte en 2AP
- Seul la teneur en eau initiale semble importante
- Perte limite en 2AP (60%) indépendante des conditions de séchage



Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP



3-Corrélation Temps de séchage/perte en 2AP



- Disparition du 2AP relié au couple temps/température de séchage
- Temps ↗ Perte 2AP ↗
- Pas de corrélation entre HR et la perte en 2AP
- Optimum entre les conditions de séchage rapide pour limiter les pertes en 2AP sans réduire de manière importante le rendement grains entier



Influence des conditions de séchage sur la concentration en 2AP



Conclusion

- Perte en 2AP pas reliée à un entraînement à la vapeur d'eau
- Perte en 2AP reliée au couple temps/température
- Seuil limite dans la perte en 2AP indépendant de la structure du grain



- Doctorants

- MARAVAL Isabelle Université de Montpellier II 2005-2008
- POONLAPHDECHA Janchai Université de Montpellier II 2009-2011

- Stagiaires

- THOMSEN Maiken
- LAGUERRE Mickaël
- ALLOMBERT-BLAISE Julie
- LAGUERRE Mickaël
- RINGUET Jhanny
- HECKEL Ludivine
- MARROU Helene
- CANET Marie-Aude
- SANUSAN Suchada
- CABA Cecile

- Productions scientifiques

- 5 Articles publiés et 3 à venir
- 6 Conférences internationales



Merci de votre attention

Ainsi qu'à toutes les personnes ayant contribué à ces travaux



C. Mestres, R. Boulanger, B. Pons, J.M. Meot, M.C. Lahon,
A. Audebert, F. Gay, S. Roques

Z. Gunata, 



C. Menut, A. Morere,
E. Guichard, Pernin, K
C. Thonat, D. Canac





Bilan: Encadrement Stagiaires Production scientifique



Articles dans des revues scientifiques à comité de lecture

- MARAVAL I., SEN K., AGREBI A., MENUT C., MORERE A., BOULANGER R., GAY F., MESTRES C., GUNATA Z. (2010). Quantification of 2-acetyl-1-pyrroline in rice by stable isotope dilution assay through headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, **675** (2) : 148-155.
- GAY, F., MARAVAL, I., ROQUES, S., GUNATA, Z., BOULANGER, R., AUDEBERT A. and MESTRES C. (2010). "Effect of salinity on yield and 2-acetyl-1-pyrroline content in the grains of three fragrant rice cultivars (*Oryza sativa* L.) in Camargue (France)." *Field Crops Research* 117(1): 154-160.
- MARAVAL, I., MESTRES, C., PERNIN, K., RIBEYRE, F., BOULANGER, R., GUICHARD, E., & GUNATA, Z. (2008). Odor-active compounds in cooked rice cultivars from Camargue (France) analyzed by GC-O and GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5291-5298
- LAGUERRE M., MESTRES C., DAVRIEUX F., RINGUET J., BOULANGER R. (2007) Fast evaluation of rice aroma by solid-phase microextraction, mass spectrometry and multivariate analysis used as "mass sensor", *Journal of agricultural and Food Chemistry* 55(4). 1077-1083.
- GAY, F., MESTRES, C., PHUNG, C. V., LANG, N. T., THINH, D. K., LAGUERRE, M., BOULANGER, R. & DAVRIEUX, F. (2004). Promising New Technologies For Classifying Aromatic Rices. *Omonrice*, 12, 157-161.

Communications, Conférences, Exposés,

- MARAVAL I., MESTRES C., PERNIN K., RIBEYRE F., BOULANGER R., GUICHARD E., GUNATA Z. (2008) The odor of cooked rice: Identification and origin of odor active compounds. In AACC (American Association of Cereal Chemists) *International Annual Meeting* 21-24th September, Hawaiï.
- MARAVAL I., MESTRES C., PERNIN K., RIBEYRE F., BOULANGER R., GUICHARD E., GUNATA Z. (2008) Impact Flavor Compounds in Cooked Rice Cultivars from Camargue Area (France). In XII *Weurman Flavour Research Symposium* 1-4th July 2008, Interlaken.
- MESTRES C., LAGUERRE M., GAY F., BOULANGER R., DAVRIEUX F., (2006) Assessment of aromatic quality of rice samples using fingerprinting methods. 2nd International Rice Research Congress, 9-13 October 2006, New Delhi, India.
- MESTRES C., LAGUERRE M., BOULANGER R. & DAVRIEUX F. (2006) Evaluation de la qualité aromatique de riz par empreintes spectrales. 9ième Journées européennes agro-industries et méthodes statistiques. 25-27 Janvier 2006, Montpellier, France.
- CLEMENT G., AUDEBERT A, ROQUES S, MARAVAL I, MESTRES C., GAY F. (2007) Toward Aromatic Rice Production in Camargue, France. 4th International Temperate Rice Conference, Novara, Italy.
- AUDEBERT A. (2005) Diversity and typology of rice production in Camargue. France. International seminar on Europe and India network on rice. Challenge and opportunities, Mumbai, India.